

001817065

WPI Acc No: 1977-38050Y/197721

**Pressure-sensitive adhesive tape for medical use - having an extensible, elastic block copolymer film backing**

Patent Assignee: JOHNSON & JOHNSON (JOHJ )

Number of Countries: 010 Number of Patents: 012

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
US 4024312	A	19770517				197721 B
DE 2728346	A	19780105				197803
NL 7706854	A	19771228				197803
JP 53000235	A	19780105				197807
FR 2355893	A	19780224				197814
BR 7704063	A	19780711				197830
ZA 7703754	A	19781222				197909
GB 1559933	A	19800130				198005
CA 1080559	A	19800701				198029
JP 85031233	B	19850720				198533
IT 1079059	B	19850508				198605
NL 190616	B	19931216	NL 776854	A	19770621	199401

Priority Applications (No Type Date): US 76699101 A 19760623

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
NL 190616	B			8 C09J-007/02	

Abstract (Basic): US 4024312 A

An adhesive tape comprises a highly extensible and elastic backing film and a normally tacky and press.-sensitive elastomeric adhesive layer on  $\geq 1$  major surface of the film. The film is formed from a compsn. comprising 100 wt. pts. elastomeric component (linear or radial ABA block copolymer, opt. together with AB block copolymer, where A is derived from styrene or its homologue and B from a conjugated diene or lower alkene) and 0-200 (pref. 85-200) wt. pts. a low mol. wt. resin component (adapted to associate mainly with the thermoplastic A blocks).

The tape is suitable for medical applications, e.g. as an adhesive dressing.

When the surface is skin, painless removal is effected. The tape is flexible, extensible, and elastic even at very low temps.

⑤

Int. Cl. 2:

C 09 J 7/02

⑯ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

DE 27 28 346 A 1

⑪

# Offenlegungsschrift 27 28 346

⑫

Aktenzeichen:

P 27 28 346.1

⑬

Anmeldetag:

23. 6. 77

⑭

Offenlegungstag:

5. 1. 78

⑰

Unionspriorität:

⑳ ㉑ ㉒

23. 6. 76 V.St.v.Amerika 699101

②

Bezeichnung:

Klebeband

⑦

Anmelder:

Johnson & Johnson, New Brunswick, N.J. (V.St.A.)

⑧

Vertreter:

Groening, H.W., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 8000 München

⑨

Erfinder:

Korpman, Ralf, Bridgewater, N.J. (V.St.A.)

DE 27 28 346 A 1

## P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Klebeband, gekennzeichnet durch einen hochdehnbaren und elastischen Trägerfilm und eine normalklebrige und druckempfindliche elastomere Klebstoffschicht auf wenigstens einer Filmfläche, wobei der Film aus einer elastomeren und thermoplastischen filmbildenden Masse gebildet ist, die eine elastomere Komponente und 0 bis 200 Teile einer Harzkomponente auf 100 Gewichtsteile der elastomeren Komponente enthält, wobei die elastomere Komponente im wesentlichen aus linearen oder radialen A-B-A-Blockmischpolymerisaten oder Gemischen dieser linearen oder radialen A-B-A-Mischpolymerisaten mit einfachen A-B-Blockmischpolymerisaten bestehen, wobei die A-Blöcke von Styrol oder Styrolhomologen und die B-Blöcke von konjugierten Dienen oder niedrigeren Alkenen abstammen, und die Harzkomponente im wesentlichen aus Harzen mit niedrigem Molekulargewicht besteht, die geeignet sind, sich hauptsächlich mit den thermoplastischen A-Blöcken der Blockmischpolymerisate zu verbinden, und der Film die folgenden Eigenschaften besitzt:

- a) eine Bruchdehnung in Längsrichtung von wenigstens etwa 200 %
- b) einen Gummi-Modul von nicht über etwa  $140 \text{ kp/cm}^2$  (2000 lbs./sq.inch) und
- c) eine elastische Erholung aus 50 %iger Reckung von wenigstens etwa 75 %,

wobei das Klebeband gewöhnlich leicht entfernbar ist, indem man es in Längsrichtung streckt und so den Klebstoff von der Anwendungsoberfläche trennt.

709881/0970

ORIGINAL INSPECTED

2. Klebeband nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Film eine elastische Erholung aus 50 %iger Reckung von wenigstens etwa 90 % besitzt.
3. Klebeband nach Anspruch 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Trägerfilm eine Gurley-Steifheit bei einer Dicke von 0,0254 mm (1 mil) von nicht über 1 besitzt.
4. Klebeband nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil der A-B-Blockmischpolymerisate in dem Gemisch von A-B-A- und A-B-Blockmischpolymerisaten nicht über etwa 75 Gewichtsprozent liegt.
5. Klebeband nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die filmbildende Masse 25 bis 200 Teile der Harzkomponente, bezogen auf 100 Gewichtsteile der elastomeren Komponente, enthält.

DIPL.-ING. HANS W. GROENING

2728346

PATENTANWALT

J/J 10-119

3

Johnson & Johnson  
501, George Street  
New Brunswick, N.J./USA

KLEBEBAND

709881/0970

Die Erfindung betrifft ein Klebeband, das normal klebrig und druckempfindlich ist, insbesondere ein solches Band, das einen hochelastomeren normalklebrigen und druckempfindlichen Klebstoff enthält, der schichtförmig auf eine als Grundlage nicht klebrige Film- oder Plattenunterlage aufgetragen ist.

Bekannte druckempfindliche Klebebänder dieses Typs wiesen im allgemeinen begrenzte Streckbarkeit und Elastizität wegen der Eigenschaften der verwendeten Unterlagsfolien auf. Tatsächlich zeigten Bänder, die mit Papier, Folie, Gewebe oder Vliesunterlagen hergestellt waren, einen niedrigen Grad an Streckbarkeit und im wesentlichen keine Elastizität auf, obwohl Anstrengungen unternommen worden waren, eine Streckbarkeit durch Krepfen oder ähnliches und durch Imprägnieren von Papieren und Vliesen mit gummiartigen Bindemitteln zu erzeugen.

Die druckempfindlichen Klebebänder mit Kunststoffilmunterlage schwankten etwas bezüglich ihrer Eigenschaften in Abhängigkeit von der Formulierung und den physikalischen Eigenschaften der Unterlage. Hochweichgemachte Filme z.B. wiesen gegenüber nicht weichgemachten Filmen ziemlich hohe Streckbarkeit auf. Jedoch zeigten beide Filme einen niedrigen Grad an Elastizität.

Es wurde nun ein normalklebriges und druckempfindliches Klebeband mit einer Filmunterlage erfunden, das in hohem Maße dehnbar und hochelastisch ist und das gewöhnlich leicht von einer Anwendungsfläche entfernt werden kann, indem man es längsweise in einer Richtung im wesentlichen parallel zur Ebene der Fläche zieht.

Die Filmunterlage des erfindungsgemäßen Klebebands wird aus einer einzigartigen filmbildenden Masse gebildet, die

709881/0970

elastomere und thermoplastische A-B-A-Blockmischpolymerisate enthält, und der Film besitzt eine Bruchdehnung in Längsrichtung von wenigstens etwa 200, vorzugsweise wenigstens etwa 300 % und einen 50 %-Gummimodul von nicht über etwa  $140 \text{ kp/cm}^2$  (2000 lbs./sq.inch). Dieser niedrige Gummimodul scheint ein wichtiger Faktor bei der Sicherstellung leichter Ziehbarkeit und leichter Entfernung des Bandes bei hohen Dehnungen zu sein. Tatsächlich ist bei Bändern, die bei absorbierenden Verbänden, wie z.B. Klebebandagen, verwendet werden, die Dicke des Unterlagfilmes so, daß, wenn ein Ende des Bandes wie oben beschrieben in Längsrichtung gezogen wird, das Band und der Verband schmerzlos von der Haut entfernt werden. Diese schmerzlose Entfernung scheint eine Funktion sowohl der hohen Dehnfähigkeit (Bruchdehnung) und der leichten Reckfähigkeit (niedriger Gummimodul) des Film-Klebstoff-Laminats als auch der Dicke der Filmunterlage und des Laminats zu sein.

Die Elastizität der Filmunterlage ist für die Anpassungsfähigkeit und andere Zwecke wichtig. Vorzugsweise besitzt der Film eine elastische Erholung aus 50 % Reckung von wenigstens etwa 75 % und insbesondere von wenigstens etwa 90 %. Der erfindungsgemäß als Unterlage verwendete Film ist auch hoch flexibel und besitzt eine Gurley-StEIFheit bei einer Dicke von 0,0254 mm (1 mil) von nicht über etwa 1. Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Klebebandes ist der, daß es bei sehr niedrigen Temperaturen flexibel, dehnbar und elastisch bleibt und daher für industrielle Tieftemperaturanwendungen von großem Vorteil ist.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Klebeband, das sich in hohem Maße anpaßt und eine hochdehnfähige und

709881/0970

elastische Filmunterlage und eine normalklebrige und druckempfindliche elastische Klebschicht auf wenigstens einer der Hauptflächen des Films besitzt und dadurch gekennzeichnet ist, daß der Film aus einer einen elastomeren und thermoplastischen Film bildenden Masse gebildet ist, die eine elastomere Komponente und 0 bis 200 Teile einer Harzkomponente pro 100 Gewichtsteile der elastomeren Komponente enthält, wobei die elastomere Komponente im wesentlichen aus linearen oder radialen A-B-A-Blockmischpolymerisaten oder Gemischen dieser linearen oder radialen A-B-A-Mischpolymerisate mit einfachen A-B-A-Blockmischpolymerisaten besteht, wobei die A-Blöcke von Styrol oder Styrolhomologen und die B-Blöcke von konjugierten Dienen oder niedrigeren Alkenen abstammen, und die Harzkomponente im wesentlichen aus Harzen von niedrigem Molekulargewicht bestehen, die geeignet sind, sich hauptsächlich mit den thermoplastischen A-Blöcken der Blockmischpolymerisate zu verbinden, und der Film die folgenden Eigenschaften aufweist:

- a) Eine Bruchdehnung in Längsrichtung von wenigstens etwa 200 %
- b) einen Gummimodul von nicht über etwa  $140 \text{ kp/cm}^2$  (2000 lbs/sq.inch) und
- c) eine elastische Erholung aus 50 %iger Reckung von wenigstens etwa 75 %,

wobei das Band gewöhnlich leicht durch Recken in Längsrichtung unter Trennung des Klebstoffs von der Anwendungsfläche entfernt werden kann.

Die erfindungsgemäße Filmunterlage wird aus einer elastomeren und thermoplastischen filmbildenden Masse gebildet, die eine elastomere Komponente und 0 bis 200 Teile, vorzugsweise 85 bis 200 Teile einer Harzkomponente auf 100 Gewichtsteile der elastomeren Komponente enthält. Die elastomere Komponente besteht im wesentlichen aus linearen oder radialen A-B-A-Blockmischpolymerisaten, wobei die A-Blöcke thermoplastisch und die B-Blöcke elastomer sind, oder aus Gemischen dieser linearen oder radialen A-B-A-Blockmischpolymerisate mit einfachen thermoplastischen elastomeren A-B-Blockmischpolymerisaten. In diesen Blockmischpolymerisaten stammen die A-Blöcke von Styrol oder Styrolhomologen und die B-Blöcke von konjugierten Dienen oder ~~niedrigeren~~ Alkenen ab. Der Anteil von A-B-Blockmischpolymerisaten im Gemisch von A-B-A- und A-B-Blockmischpolymerisaten soll etwa 75 Gewichtsprozent nicht überschreiten und gewöhnlich werden niedrigere Prozentsätze verwendet. Die Harzkomponente besteht im wesentlichen aus Harzen von niedrigem Molekulargewicht, vorzugsweise mit einem zahlendurchschnittlichen Molekulargewicht von nicht über etwa 3000, die geeignet sind, sich hauptsächlich mit den thermoplastischen A-Blöcken der Blockmischpolymerisate zu verbinden.

Die A-B-A-Blockmischpolymerisate gemäß der Erfindung sind von dem Typ, der aus A-Blöcken (Endblöcken), die von Styrol oder Styrolhomologen stammen, d.h. polymerisiert sind, und B-Blöcken (Mittelblöcken), die von konjugierten Dienen, wie z.B. Isopren oder Butadien, oder von ~~niedrigeren~~ Alkenen, wie z.B. Äthylen und Butylen, stammen, besteht. Geringe Anteile anderer Monomeren können ebenfalls in die Blockmischpolymerisate selbst eintreten. Die einzelnen A-Blöcke haben ein zahlendurchschnittliches Molekulargewicht von wenigstens etwa 6000, vorzugsweise im Bereich von etwa 8000 bis

709881/0970

30.000, und die A-Blöcke bilden etwa 5 bis 50, vorzugsweise etwa 10 bis 30 Gewichtsprozent des Blockmischpolymerisats. Das zahlendurchschnittliche Molekulargewicht der B-Blöcke für lineare A-B-A-Blockmischpolymerisate liegt vorzugsweise im Bereich von etwa 45.000 bis 180.000 und dasjenige des linearen Mischpolymerisats selbst vorzugsweise im Bereich von etwa 75.000 bis 200.000. Das zahlendurchschnittliche Molekulargewicht der radialen A-B-A-Blockmischpolymerisate ist vorzugsweise im Bereich von etwa 125.000 bis 400.000. Die Bezeichnung A-B-A schließt solche Mischpolymerisate, die manchmal A-B-C-Blockmischpolymerisate genannt werden, ein, wo die Endblöcke voneinander verschieden sind, beide aber von Styrolhomologen abstammen. Dies gilt sowohl für lineare als auch für radiale Blockmischpolymerisate. Der Ausdruck "lineares Blockmischpolymerisat (oder Mischpolymerisate)" schließt sowohl verzweigte als auch unverzweigte A-B-A-Mischpolymerisate ein. Die radialen A-B-A-Polymerisate, die erfindungsgemäß eingesetzt werden können, sind vom Typ, der in der US-PS 3 281 383 beschrieben wird und entsprechen der folgenden allgemeinen Formel:



worin A einen thermoplastischen Block, der aus Styrol oder Styrolhomologen polymerisiert ist,

B einen elastomeren Block, der von konjugierten Dienen oder niedrigeren Alkenen, wie oben beschrieben, abstammt,

X ein organisches oder anorganisches verbindendes Molekül mit einer Funktionalität von 2 - 4, wie in der US-PS 3 281 383 beschrieben, oder möglicherweise mit einer höheren Funktionalität, wie in dem Aufsatz "New Rubber

709881/0970

is Backed by Stars" in Chemical Week, 11. Juni 1975, 35, beschrieben,

und n eine Zahl, die der Funktionalität von X entspricht, bedeuten.

Die erfindungsgemäßen A-B-Blockmischpolymerisate sind ebenfalls von dem Typ, bei dem die A-Blöcke von Styrol oder Styrolhomologen und die B-Blöcke von konjugierten Dienen oder Polymeren und Copolymeren von niedrigeren Alkenen, entweder allein oder in Verbindung mit geringen Anteilen an anderen Monomeren abstammen. Die A-B-Blockmischpolymerisate werden in den US-PS 3 519 585 und 3 787 531 beschrieben.

Die elastomere Komponente der filmbildenden Masse gemäß der Erfindung kann geringe Mengen anderer üblicherer Elastomeren enthalten, aber diese sollten etwa 25 Gewichtsprozent der elastomeren Komponente nicht überschreiten. Diese anderen Elastomeren können hochabgebauete oder zerbrochene Naturkautschuks und Butadien-Styrol-Random-Mischpolymerisatkautschuks, synthetisches Polyisopren, Chloroprenkautschuks, Nitrilkautschuks, Butylkautschuks usw. enthalten. Gegebenenfalls können auch elastomere flüssige Polymere als Zusätze verwendet werden, normalerweise jedoch in niedrigeren Anteilen von nicht mehr als 10 Gewichtsprozent der elastomeren Komponente.

Die Harzkomponente der Unterlage gemäß der Erfindung besteht gegebenenfalls im wesentlichen aus niedrigmolekularen Harzen, die geeignet sind, sich hauptsächlich den thermoplastischen A-Blöcken der genannten Blockmischpolymerisate anzupassen und grundsätzlich damit ver-

träglich sind. Diese schließen Harze von niedrigem Molekulargewicht auf Grundlage von Poly-Alpha-Methylstyrol, Polystyrol, Polyvinyltoluol und ähnlichen aromatischen Harzen sowie ihre Copolymeren, Cumaron, Inden und verwandte zyklische Verbindungen ein. Bevorzugte Harze für diese Zwecke besitzen ein zahlendurchschnittliches Molekulargewicht nicht über etwa 3000, wobei allerdings auch Harze mit höherem Molekulargewicht in dem niedrigen Molekulargewichtsbereich verwendet werden können.

Die filmbildende Masse kann auch relativ kleine Anteile von verschiedenem anderen Material enthalten, wie z.B. Antioxidantien, Wärmestabilisatoren und UV-Absorber, Trennmittel, Streckmittel, Füller usw. Typische Antioxydantien sind 2,5 Ditertiär-Amylhydrochinon und Ditertiär-Butylcresol. Auf ähnliche Weise können übliche Wärmestabilisatoren, wie z.B. die Zinksalze von Alkyldithiocarbamaten, verwendet werden. Lecithin ist ein Trennmittel, das sich in geringeren Mengen in diesem Typ eines extrudierbaren teilchenförmigen Gemischs als besonders geeignet erwiesen hat. Jedoch können auf diese Weise auch Wachse und verschiedene andere Trennmittel oder Gleitmittel verwendet werden. Relativ geringe Anteile im Bereich von 25 Gewichtsteilen des elastomeren Materials an verschiedenen Streckern, wie z.B. hochmolekularen Polystyrolen, nichtreaktiven Phenol-Formaldehyd-Harzen, linearen Polyesterharzen, Polyäthylen, Polypropylen usw. können ebenfalls in die filmbildende Masse gemäß der Erfindung eingearbeitet werden. Ähnlich kann das teilchenförmige Gemisch gemäß der Erfindung relativ geringe Anteile von z.B. 25 Gewichtsprozent der elastomeren Komponente, an Füllern und Pigmenten enthalten, wie z.B. Zinkoxyd, Aluminiumhydrat, Ton, Calciumcarbonat, Titan-dioxyd, Ruß und andere. Viele dieser Füller und Pigmente

können auch in gepulverter Form als Trennmittel zum Vermischen mit thermoplastischen elastomeren Teilchen verwendet werden, um zu verhindern, daß diese Teilchen vor dem Vermischen mit Harzteilchen und anderem Material agglomerieren.

Der normalklebrige und druckempfindliche Klebstoff gemäß der Erfindung kann ein üblicher elastomerer Kautschukharz-Klebstoff sein, wie in der US-PS 2 909 278 offenbart ist. Jedoch kann auch dieser Klebstoff, wie die Filmunterlage, auf einem A-B-A-Blockmischpolymerisat basieren und kann daher nicht nur elastomer, sondern hochthermoplastisch und extrudierbar sein. In diesem Fall enthält die Klebstoffmasse ein klebrigmachendes Harz, was geeignet ist, sich hauptsächlich mit den elastomeren B-Blöcken des verwendeten Blockmischpolymerisats zu verbinden. Beispiele für solche Klebstoffe und klebrigmachenden Harze werden in der US-PS 3 676 202 gegeben.

Andere und weitere Merkmale und Vorteile des erfindungsgemäßen Klebebandes sind aus der folgenden Beschreibung im Zusammenhang mit den Beispielen und Ansprüchen und den Figuren ersichtlich.

Fig. 1 ist eine perspektivische Ansicht einer Rolle von druckempfindlichem Klebeband gemäß einer Ausführungsform der Erfindung;

Fig. 2 ist ein Teilquerschnitt entlang Linie 2-2 in Fig. 1;

Fig. 3 ist eine perspektivische Ansicht des erfindungsgemäßen Bandes, während es zur leichten Entfernung von einer Anwendungsfläche in Längsrichtung gezogen wird, und

709881/0970

Fig. 4 ist ein vergrößerter Teilquerschnitt entlang Linie 4-4 in Fig. 3.

In den Fig. 1 und 2 wird eine Rolle von normalklebrigem und druckempfindlichen Klebeband 11 gemäß einer Ausführungsform der Erfindung dargestellt, die einen hochdehnfähigen und elastischen Unterlagsfilm 12 und eine druckempfindliche Klebeschicht 13, die schichtförmig auf eine Oberfläche des Films aufgetragen ist, enthält. Die gegenüberliegende Oberfläche des Films 12 ist mit einem (nicht dargestellten) Trennmittel beschichtet, um sicherzustellen, daß das Band 11 sich leicht abwickeln läßt, nachdem das Band mit der Klebschicht nach innen zu einer Klebebandrolle aufgewickelt worden war, wie in Fig. 1 gezeigt.

Die Fig. 3 und 4 verdeutlichen eine wichtige Eigenschaft des erfindungsgemäßen Klebebands, d.h. seine leichte Entfernbarkeit von einer Anwendungsfläche. Wenn das Band 11 auf eine Anwendungsfläche 14 aufgebracht ist, wie in den Fig. 3 und 4 dargestellt, wobei die Klebschicht 13 an der Fläche klebt, kann das erfindungsgemäße Band leicht von der Fläche entfernt werden, indem man es in Längsrichtung durch eine an seinem Ende angreifende Kraft reckt oder zieht. Die hohe Dehnfähigkeit des Bandes und seine leichte Reckfähigkeit lassen offensichtlich den Klebstoff sich zunehmend von der Oberfläche lösen, während die Filmunterlage sich im wesentlichen am ersten Kontaktpunkt mit der Fläche zu recken beginnt. Dieser erste Kontaktpunkt, der genauer der Freigabepunkt genannt werden kann, ist in Fig. 4 mit 15 bezeichnet und ist natürlich davon abhängig, wo das Band auf die Anwendungsfläche geklebt ist. Wenn dieses Band in der durch den Pfeil angezeigten Richtung

gereckt wird, gibt der Klebstoff die Anwendungsfläche am Punkt 15 frei und der Freigabepunkt bewegt sich entlang des Bandes von der Zugrichtung fort, während der Klebstoff zunehmend von der Anwendungsfläche freigegeben wird.

In den Figuren wird die einfachste Form eines Klebebandaufbaus gezeigt. Es ist jedoch für den Fachmann offensichtlich, daß die Erfindung zahlreiche andere übliche Aufbauten für druckempfindliche Klebebänder einschließt. Z.B. kann für viele Anwendungen das Klebeband auf einer Freigabeeinlage, wie z.B. einem silikonbeschichteten Papier, vertrieben werden. Windelbänder, Klebstoffbandagen, doppelseitige Klebebänder usw. verwenden normalerweise solche Silikoneinlagen. Die benötigten Freigabeeigenschaften für den in den Zeichnungen gezeigten Klebebandaufbau können dadurch erhalten werden, daß man ein Gleitmittel in die Filmunterlage selbst einarbeitet, wie auch dadurch, daß man ein Trennmittel auf den Film schichtförmig aufträgt, wie oben beschrieben.

Die folgenden Beispiele von Filmunterlagen, Klebstoffen und Klebebändern gemäß der Erfindung werden zur Verdeutlichung, nicht zur Einschränkung gegeben.

Tabelle A gibt die Filmzusammensetzungen für sechs Filmunterlagen gemäß der Erfindung, d.h. Beispiele I bis VI, zusammen mit den physikalischen Eigenschaften der Filme an. In diesen Beispielen sind alle Anteile in Teilen pro 100 Gewichtsteilen der gesamten elastomeren Komponente des Films angegeben, soweit nicht anders angegeben.

Die Filmdicken werden in mil oder 1/1000 inch entsprechend 0,0254 mm, die Zugfestigkeit in  $\text{kp/cm}^2$  bis zum Bruch des Films, wie auf einem Instron-Zugfestigkeitsmeßgerät mit

einem anfänglichen Backenabstand von 2,54 cm bei einer Geschwindigkeit von 30,5 cm pro Minute gemessen, angegeben und die Dehnung ist der Prozentsatz, den der Film in einer gegebenen Richtung bis zum Bruch gezogen werden muß, d.h. die gezogene Länge beim Bruch minus der Normallänge, geteilt durch die Länge in der Richtung, multipliziert mit Hundert. In allen Fällen bedeutet "M.D." die Maschinenrichtung entlang der Verarbeitungsrichtung und "C.D." die Querrichtung.

Die elastische Erholung ist der Prozentsatz an sofortiger Längenerholung nach einem Ziehen von 50 % der Originallänge und Freigabe zur freien Rückkehr in den Ausgangszustand. Sie ist eine Funktion der Größe an erholter Reckung, geteilt durch die Größe der Reckung. Die Größe der Reckung entspricht der Länge im gereckten Zustand minus der ursprünglichen Länge und die Größe der erholten Reckung entspricht der Länge in gerecktem Zustand minus der Länge nach der Erholung. Der Gummimodul - ist die Zugbeanspruchung in  $0,454 \text{ kp}/6,45 \text{ cm}^2$  (lbs./sq.inch) des anfänglichen Querschnitts, gemessen bei einer Dehnung von 1,27 cm (1/2 inch) pro 2,54 cm (1 inch) Länge oder 50 %iger Längung. Dies wird auch 50 %-Gummimodul genannt.

Die Gurley-Steifheit wird als Gegenteil oder umgekehrt proportionales Maß der Flexibilität mit einem Standard-Gurley-Steifheitstestgerät gemessen, wobei Proben von 2,54 cm mal 3,81 cm (1,0 x 1,5 inch) verwendet werden und 0,635 cm (1/4 inch) der Probe in der Backe liegt und 0,635 cm (1/4 inch) die Klinge überlappt. Die gemessene Gurley-Steifheit wird dann in die Steifheit bei einer Dicke von 0,0254 mm (1 mil) umgerechnet, indem man die gemessene Steifheit durch die dritte Potenz der gemessenen Dicke in 0,0254 mm (mil) dividiert.

Die Wärmeverschweißbarkeit wird gemessen, indem man diese Filmprobe in einem offenen Sandwich mit einer Platte aus Standard-Faserplatten-Testmaterial zwischen die Backen eines Erich International Corporation Bag Sealer bei einem Luftdruck von  $2,9 \text{ kp/cm}^2$  (42 psi) einspannt. Die Faserplatte ist Standardvergleichsmaterial 1810, das in dem United States Department of Commerce Standard for Tape Adhesion Testing No. 16 (M:L-B-131E, Klasse 2) aufgeführt wird. Die eine Backe wird erhitzt, während die andere nicht erhitzt ist. Die Pappe wird in Kontakt mit der erhitzten Backe und der Film in Kontakt mit der ungeheizten Backe gebracht. Beide Backen werden vor dem Festklemmen durch Luftstrahl auf Raumtemperatur gekühlt. Wenn das Testmaterial zwischen den Backen in Stellung gebracht ist, wird die untere Backe mit einem elektrischen Heizer so erhitzt, daß sie den Film durch Wärme, die durch die Pappe übertragen wird, mit der Pappe verschweißt. Dann wird die Heizzeit, die benötigt wird, um die untere Backe auf die minimale Spitzentemperatur zu erhitzen, die für eine permanente Verschweißung des Films mit der Pappe unter Verwendung einer Klemmdauer von vier Sekunden nötig ist, gemessen. Die minimale Spitzentemperatur für bleibende Wärmeverschweißung entsprechend der festgestellten Zeit wird dann mittels einer Zeit-Temperatur-Eichkurve für das Instrument erhalten, die durch Messen von Temperaturen an der klebenden Fläche der Pappe erhalten wurde. Die genannte minimale Spitzentemperatur ist diejenige, die im Zeitpunkt erreicht wird, wenn die elektrische Heizvorrichtung am Ende des Heizzeitraums abgeschaltet wird.

2728346

T a b e l l e A

Bestandteile und Eigenschaften	I	II	III	IV	V	Beispiele
Kraton 1107 S-I-S lineares Mischpolymerisat	100	100	100			VI 100
Kraton 1102 S-B-S lineares Mischpolymerisat				100		
Solprene 420 S-I-S radiales Mischpolymerisat					100	
Amoco 18-290 Harz			100		100	125
Picootex 100 Harz	100					
Picootex 120 Harz				100		
Qumar 509 LX Harz		125				
Zinkdibutylthiocarbamat (Antioxidans)	1	1	1	1	2	1
2,5 Di-Tert-Amylhydrochinon (Antioxidans)	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2
Titanioxydpigment			5			
Dicke mm (mils)	0,084 (3,3)	0,114 (4,5)	0,091 (3,6)	0,216 (8,5)	0,107 (4,2)	0,081 (3,2)
Gummodul bei 50% Dehnung, kp/cm <sup>2</sup> (lbs./sq. inch)	10,2 (145)	135 (1925)	56 (800)	31,5 (450)	8,1 (115)	72,1 (1030)

709881/0970

T a b e l l e A - Fortsetzung

Bestandteile und Eigenschaften	Beispiele					
	I	II	III	IV	V	VI
Dehnung (M.D.) §	540	720	530	500	1200	330
Dehnung (C.D.) §	760	1020	750	410	1140	720
Zugfestigkeit (M.D.) kp/cm <sup>2</sup> (lbs./sq.inch)	59,5 (850)	174 (2480)	85,4 (1220)	49,7 (710)	42 (600)	93,8 (1340)
Zugfestigkeit (C.D.) kp/cm <sup>2</sup> (lbs./sq.inch)	36,4 (520)	128,8 (1840)	73,5 (1050)	49,7 (710)	39,9 (570)	76,3 (1090)
Gurley Steifheit, mg/6,45cm <sup>2</sup> /0,0254mm	0,37	0,40	0,38	0,75	0,42	0,2
Heißsiegelttemperatur °Celsius (°Fahrenheit)	65,6 (150)	121,1 (250)	121,1 (250)	137,8 (280)	115,6 (240)	132,2 (270)
§ elastomerer Erholung nach 50%iger Dehnung	82,5	92,5	98	78,5	95	92

709881/0970

Es ist ersichtlich, daß die Filme aller oben aufgeführten Beispiele ziemlich elastisch sind, d.h. eine elastische Erholung nach 50 %iger Dehnung von etwa 80 % oder mehr und im allgemeinen deutlich über 90 % besitzen. Tatsächlich weisen alle Filme der Beispiele eine elastische Erholung von über 90 % auf mit Ausnahme derjenigen, die mit den Piccotex Poly-Alpha-Methylstyrol-Vinytoluol-Harzen formuliert sind. Ferner besitzen alle Filme einen niedrigen Gummimodul, d.h. unter etwa  $140 \text{ kp/cm}^2$  bei 50 %iger Längung und mit Ausnahme von einer Probe besitzen alle einen Modul bei 50 %iger Längung von nicht über etwa  $70 \text{ kp/cm}^2$  (1000 lbs./sq.inch).

Die Filme gemäß den Beispielen sind nicht besonders orientiert, wie man aus den Zugfestigkeitswerten in Maschinenrichtung und in Querrichtung entnehmen kann und besitzen im allgemeinen eine hohe Längung, d.h. von wenigstens etwa 500 % in beiden Richtungen. Tatsächlich sind nur zwei Werte unter 500 %; diese liegen aber noch deutlich über 300 %.

Die Filme sind hochflexibel, weisen Gurley-StEIFheitswerte von nur  $0,2 \text{ mg/6,45 cm}^2/0,0254 \text{ mm}$  ( $0,2 \text{ mg/inch}^2/\text{mil}$ ) und nicht über  $0,75 \text{ mg/6,45 cm}^2/0,0254 \text{ mm}$  ( $0,75 \text{ mg/inch}^2/\text{mil}$ ) auf. Die maximale Temperatur für bleibende WärmeverSchweißung, wie oben bestimmt, liegt im Bereich zwischen  $65,6$  und  $137,8^\circ \text{ Celsius}$  ( $150$  und  $280^\circ \text{ Fahrenheit}$ ) und deutlich unter  $176,7^\circ \text{ Celsius}$  ( $350^\circ \text{ Fahrenheit}$ ).

Tabelle B gibt die Zusammensetzungen von drei Klebstoffen an, die für die erfindungsgemäßen druckempfindlichen Klebänder nützlich sind. Dies sind die Zusammensetzungen der Beispiele VII bis IX. Alle Anteile sind in Teilen pro 100 Gewichtsteilen der gesamten Elastomeren in der Klebemischung angegeben.

709881/0970

T a b e l l e B

Bestandteile	Beispiele		
	VII	VIII	IX
Kraton 1107 S-I-S lineares Mischpolymerisat	100	40	
Solprene 311X S-I einfaches Mischpolymerisat		60	
Roher Naturkautschuk			100
Wingtack 95 klebrigmachen- des Harz	80	60	
Dehydriertes Kolophonium, klebrigmachendes Harz			85
Teilchenförmiges SiO <sub>2</sub>			10
Lanolin			25
Titandioxyd			60
Zinkdibutylthiocarbamat	2	2	2
2,5 Ditert.-Amylhydrochinon	0,5	0,5	0,5

In den Beispielen X bis XV werden erfindungsgemäße normalklebrige und druckempfindliche Klebbänder hergestellt, indem zuerst eine größere Oberfläche jedes Films der Beispiele I bis VI mit dem Antihafmittel gemäß Beispiel III der US-PS 3 502 497 beschichtet wurde und dann ausgewählte Klebstoffe der Beispiele VII bis IX auf die andere größere Oberfläche des Films, wie im folgenden beschrieben, aufgebracht wurden. Wegen der Lösungsmittlempfindlichkeit und der elastischen Natur der Grundfolie sollten besondere Techniken zur Beschichtung und zum Schneiden des Bandes verwendet werden. Ein bevorzugtes Verfahren besteht darin, daß man den Klebstoff auf einen nicht elastischen Träger, wie z.B. ein silikonbeschichtetes Ablösepapier schichtförmig aufträgt und trocknet oder extrudiert und die Filmgrundfolie auf den Klebstoff laminiert, vorzugsweise, während der Klebstoff noch heiß ist. Das laminierte Papier mit dem Trägerpapier kann in Streifen geschnitten und in dieser Form entweder in Streifen oder Rollen verwendet werden oder das Band kann zu Vorratsrollen oder Blockrollen gerollt werden, wobei es nicht gestreckt wird, wenn das Zwischenpapier entfernt wird. Vorrats- oder Blockrollen werden gewöhnlich auf einer Drehbank mittels eines einstellbaren Messers zerteilt, das zur Zeit jeweils eine Rolle von der Vorratsrolle abschneidet und so Bandrollen bildet, wobei die Klebeschicht nach innen liegt, wie in Fig. 1 gezeigt.

Die folgende Tabelle C zeigt das Auftragen von Klebstoffzusammenstellungen auf die mit einem Haftmittel beschichteten Trägerfilme gemäß der Beispiele.

T a b e l l e C

Element	Beispiele					
	X	XI	XII	XIII	XIV	XV
Trägerfilme	I	II	III	IV	V	VI
Klebstoff	VII	VII	VII	VII	VIII	IX

In den Beispielen X bis XII wird der Klebstoff aus einer Lösung von 50 % Feststoff in Toluol auf die Grundfolie schichtförmig aufgetragen und dann vor dem Schneiden getrocknet, um das Toluol zu entfernen. In den Beispielen XIII und XIV wird der Klebstoff heiß auf eine silikonbeschichtete Freigabezwischenschicht aus Papier extrudiert und dann nach dem Kühlen und vor dem Schneiden auf den Trägerfilm übertragen. Der Klebstoff gemäß Beispiel XV wird aus 30 %iger Feststofflösung in Toluol schichtförmig aufgetragen, getrocknet und geschnitten, wie vorstehend beschrieben. Jedes der erhaltenen normalklebrigen und druckempfindlichen Klebebänder der Beispiele X bis XV ist selbst bei sehr niedrigen Temperaturen hochanschmiegsam und biegsam und in hohem Maße dehnbar, leicht ziehbar und elastisch, wie vorstehend erläutert wurde. Diese Bänder werden leicht vor den Anwendungsflächen entfernt, indem man sie einfach im wesentlichen in Längsrichtung zieht; und bei der Anwendung auf der menschlichen Haut lassen sie sich schmerzlos auf dieselbe Weise entfernen.

In den voranstehenden Beispielen bedeutet Kraton 1107-Mischpolymerisat ein thermoplastisches elastomeres A-B-A-(Styrol-Isopren-Styrol)Blockmischpolymerisat gemäß der Erfindung, das von der Shell Chemical Company vertrieben wird, wobei der Styrolgehalt (der A-Blöcke) etwa 12 bis 15 %, näher an 15 Gewichtsprozent des Blockmisch-

709881/0970

polymerisats liegt und das Polymer eine Lösungsviskosität von etwa 2000 cP bei 25 % Feststoff in Toluol bei Raumtemperatur (unter Verwendung eines Brookfield Viskosimeters mit einer Spindel No. 4 bei 60 U.p.m.) und ein zahlenmittleres Molekulargewicht von etwa 110.000 bis 125.000 besitzt. Kraton 1102-Mischpolymerisat ist ein anderes A-B-A-Blockmischpolymerisat der Shell, diesmal ein Styrol-Butadien-Styrol-Mischpolymerisat, in dem die Styrolblöcke etwa 30 % des Mischpolymerisats bilden. Das zählenddurchschnittliche Molekulargewicht von Kraton 1102-Mischpolymerisat beträgt ebenfalls 125.000.

Solprene 420-Mischpolymerisat ist ein radiales Styrol-Isopren-Styrol-Blockmischpolymerisat des vorbeschriebenen Typs, das ein zählenddurchschnittliches Molekulargewicht von 240.000 und einen Styrolgehalt von etwa 15 % besitzt. Solprene 311X ist ein einfaches A-B-(Styrol-Isopren)Blockmischpolymerisat mit 15 % Styrol. Beide Solprene werden von der Phillips Petroleum Company vertrieben.

Cumar 509 LX-Harz ist ein festes Cumaron-Inden-Harz, vertrieben von der Neville Chemical Company mit einem Erweichungspunkt von etwa 145° Celsius. Amoco 18-290-Harz ist ein festes Poly-Alpha-Methylstyrol, vertrieben von Amoco Chemical Company, mit einem Erweichungspunkt von etwa 143° Celsius (290° Fahrenheit). Piccotex 100- und 120-Harze sind Poly-Alpha-Methylstyrol-Vinyltoluol-Mischpolymerisate, vertrieben von Hercules Chemical Company, mit Schmelzpunkten von 100 bzw. 120° Celsius.

Wingtack 95-klebrigmachendes Harz ist ein festes klebrigmachendes Harz, das hauptsächlich aus polymerisierten Strukturen besteht, die von Piperylen und Isopren abgeleitet sind, wobei das Verhältnis von Piperylen- zu Isopren-abgeleiteten Strukturen wenigstens etwa 8 oder

709881/0970

9 zu 1 ist und der Rest von Mono-Olefinen abgeleitet ist. Es scheint etwa 12 bis 15 % ungesättigte Bindungen zu besitzen, bezogen auf den Prozentsatz an Einheiten in jedem Molekül mit einer Doppelbindung. Das genannte Harz wird aus einem Strom von aliphatischen Petroleumderivaten in Form von Dienen und Mono-Olefinen mit fünf oder sechs Kohlenstoffatomen in Übereinstimmung mit der allgemeinen Lehre der genannten US-PS 3 577 398 polymerisiert. Dieses Harz besitzt einen Erweichungspunkt nach der Kugel- und Ring-Methode von etwa 95° Celsius, ein zahldurchschnittliches Molekulargewicht von etwa 1100 und wird von der Goodyear Tire and Rubber Company vertrieben.

Zusammenfassend betrifft die Erfindung ein hochanschmiegsames Klebeband, das einen hochdehnbaren und elastischen Trägerfilm besitzt, der mit einer Kleberschicht zur Bildung des Bandes beschichtet ist. Der Kleber ist ein normalklebiger druckempfindlicher elastomerer Klebstoff, der auf wenigstens eine der Filmflächen schichtförmig aufgetragen ist. Der Film besitzt eine Bruchdehnung in Längsrichtung von wenigstens etwa 200 % und einen 50 %-Gummimodul von nicht über etwa 140 kp/cm<sup>2</sup> (2000 lbs./sq.inch). Das Band ist leicht ziehbar und kann gewöhnlich leicht von einer Anwendungsfläche entfernt werden, indem man es in Längsrichtung in einer Richtung im wesentlichen parallel zur Fläche zieht. Diese Eigenschaft ist für medizinische Anwendungen, wo eine schmerzlose Entfernung erwünscht wird, von großer Bedeutung.

709881/0970

24  
Leerseite

970

2728346

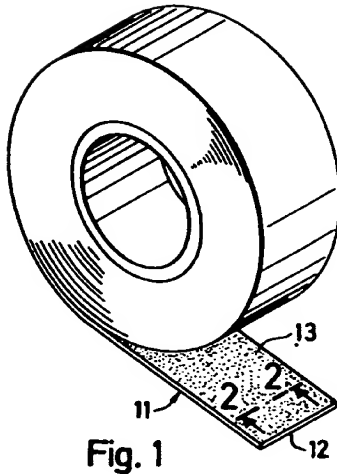


Fig. 2



Fig. 3

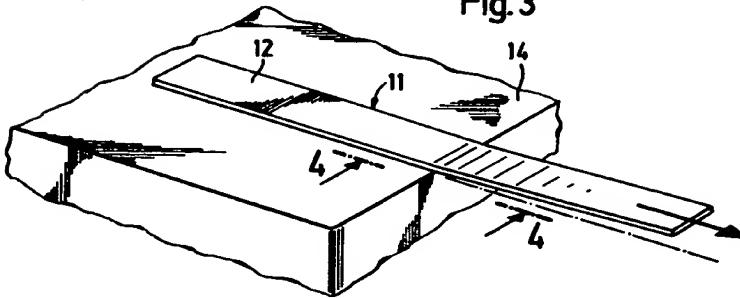
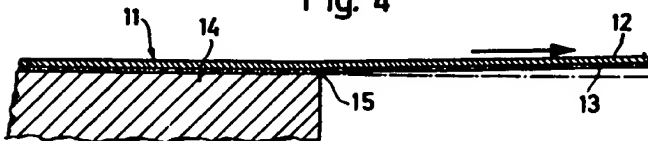


Fig. 4



709881/0970